

Helsinki 21.9.2000

PCT/FI 00 / 00623

REC'D 06 OCT 2000	
WIPO	PCT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Kemira Agro Oy  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

991563

Tekemispäivä  
Filing date

08.07.1999

Kansainvälinen luokka  
International class

C05B

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Ureafosfaattiprosessin emäliuoksen käsittelymenetelmä"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Eija Solja*

Eija Solja  
Apulaistarkastaja

Maksu 300,- mk  
Fee 300,- FIM

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## Ureafosfaattiprosessin emäliuoksen käsittelymenetelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään valmistaa kiinteää, tyypeä ja fosforia sisältävää tuotetta, erityisesti kiinteää ammonium-  
5 fosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotetta ureaa ja fosforihappoa sisältävästä liuoksesta, esimerkiksi ureafosfaattiprosessin emäliuoksesta.

Keksintö kohdistuu myös menetelmällä valmistettuun ammonium-  
10 fosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteeseen ja sen käyttöön lannoitteena joko yksinään tai seoslannoitteen osana. Keksintö kohdistuu myös menetelmään valmistaa samanaikaisesti ureafosfaattia ja kiinteää tyypeä ja ureaa sisältävää tuotetta, erityisesti ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-  
15 ammonium-fosfaattituotetta.

Ureafosfaatin valmistuksessa raaka-aineina käytetyistä ureasta ja fosforihaposta peräisin olevat epäpuhtaudet jäävät pääosin emäliuokseen. Erityisesti, kun halutaan valmistaa puh-  
20 dasta, täysin vesiliukoista ureafosfaattia, joudutaan tyytymään matalaan lopputuotteen saantoprosenttiin. Tällöin emäliuokseen voi epäpuhtauksien lisäksi jäädä jopa 20-40 % mainituista raaka-aineista. Siksi ureafosfaattiprosessin kannattavuuteen vaikuttaa suuresti se, kuinka hyvin emäliuokseen  
25 jääviä raaka-aineita voidaan hyödyntää edelleen.

Emäliuoksen hyödyntämiseksi on kokeiltu erilaisia menetelmiä. Emäliuosta sellaisenaan on tarjottu esimerkiksi peltolannoitteita valmistaville lannoitetehtaille. Emäliuos sisältää kuitenkin paljon vettä, jolloin liuoksen varastointi- ja kuljetuskustannukset tulevat suuriksi, varsinkin jos lannoite-  
30 tehdas ei sijaitse ureafosfaattitehtaan välittömässä läheisyydessä. Lisäksi lannoitetehtaiden vesitase ei useinkaan salli lisäveden tuomista prosessiin ilman teknisiä, lähinnä  
35 rakeistukseen liittyviä ongelmia ja taloudellisia tappioita. Varastoinnin ja kuljetuksen aikana emäliuoksesta voi myös

saostua suoloja, jotka aiheuttavat laskeutuessaan ongelmia säiliöissä ja tukkivat putkistoja.

5 Liuoksen väkevöiminen vettä haihduttamalla ei ratkaise ongelmaa, koska väkevöityessään happaman liuoksen viskositeetti kasvaa ja liuos muuttuu hyvin sitkeäksi ja erittäin vaikeaksi käsitellä.

10 Patenttijulkaisu US 4461913 kuvaa ureafosfaattiprosessiin tehtyä parannusta, jonka mukaisesti rikkihappolisäyksellä on saostumien muodostumista voitu vähentää ja ureafosfaattiprosessin hyötysuhdetta hieman nostaa; tämä parannus ei kuitenkaan poista itse emäliuosongelmaa. Osa prosessin raaka-

15 Emäliuosta on myös neutraloitu nesteytetyllä ammoniakilla ja muodostunut sakka on suodatettu, jolloin on saatu liuoslannoite ja metallipitoinen sakka (J.Agric. Food Chem., Vol.29, No 2,1981). Nesteytetty ammoniakki on kuitenkin myrkyllistä ja vaarallista käsitellä. Sen turvallinen varastointi, kul-

20 jettaminen ja käyttö edellyttävät erityisiä, turvallisuuskriteerit täytettäviä säiliöitä ja käsittelylaitteistoa, mikä tekee sen käytöstä turvallisuusmielessä vaativan sekä lisää kustannuksia. Haittana on edelleen kiinteä jätesakka.

25 Ureafosfaattia on myös hajotettu termisesti ammonium polyfosfaatiksi (German Patent 2308408) tai urea-ammonium polyfosfaatiksi (US 3713802, Fert Res 1994,39(1),59-69), joita voidaan käyttää lannoitteina. Nämä tuotteet ovat liukoisia,

30 mutta polyfosfaatit eivät ole sellaisenaan, vaan vasta ortofosfaatiksi hydrolysoituneina, kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Tämä hydrolysoituminen on ulkoisista olosuhteista riippuvaa ja tyypillisesti hidasta. Näissä prosesseissa lähtömateriaaleina on käytetty puhdasta ureafosfaattia eikä epä-

35 puhdasta emäliuosta.

Epäpuhtausongelman välttämiseksi on yritetty myös raaka-  
 aineena käytettävän fosforihapon puhdistamista etukäteen  
 (Jap. pat 49-8498). Epäpuhtauksien poistaminen fosforihaposta  
 on kuitenkin erillinen, kallis prosessi.

5

Edelleen emäliuoksesta on yritetty tehdä sellaisenaan käsi-  
 teltävä suspensio ( CA 112:20428, PL 146113B2, Fert Res 1994,  
 39 (1), 59-69) lisäämällä siihen savimineraalia ja muita ra-  
 vinteita. Näin aikaansaatu suspensio sisältää kuitenkin edel-  
 10 leen paljon vettä, jolloin sen käyttö rajoittuu aivan lähi-  
 alueille. Lisäksi sen levitykseen pelloille tarvitaan  
 erityisvälineistöä.

Nyt esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään valmistaa  
 15 kiinteää tyyppä ja fosforia sisältävää tuotetta, erityisesti  
 ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaatti-tuotetta  
 ureaa ja fosforihappoa sisältävistä jäteliuoksista, esimer-  
 kiksi ureafosfaattiprosessin emäliuoksesta, lämmittämällä  
 sanottua liuosta reaktorissa, jolloin emäliuoksessa oleva  
 20 urea hajoaa ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi. Hiilidioksidin  
 ja muodostuvan vesihöyryn tasainen poistuminen reaktorista  
 varmistetaan, sopivalla sekoituksella ja samalla kuohumi-  
 nen/vaahtoaminen estetään.

Hajoamisessa syntyvä ammoniakki neutraloi emäliuoksessa ole-  
 25 van fosforihapon, jolloin syntyy ammoniumfosfaattia ja/tai  
 urea-ammoniumfosfaattia sisältävä liete, joka sisältää mah-  
 dollisesti myös muita suoloja, fosfaatteja tai esimerkiksi  
 sulfaatteja, käytettyjen lähtöaineiden alkuperästä riippuen.

30 Saatu liete kiinteytetään jäädyttämällä, kuivataan, murska-  
 taan, jauhetaan ja/tai granuloidaan tyyppä ja fosforia sisäl-  
 täväksi tuotteeksi, erityisesti ammoniumfosfaatti- ja/tai  
 urea-ammoniumfosfaattituotteeksi.

35 Keksintö kohdistuu myös menetelmällä valmistettuun kiinteään  
 tyyppä ja fosforia sisältävään tuotteeseen, erityisesti ammo-

niumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteeseen ja sen käyttöön lannoitteena, joko yksinään tai seoslannoitteen osana.

- 5 Havaittiin, että erilaisten ureaa ja/tai epäpuhdasta fosforihappoa sisältävien jäteliuoksien urea ja fosforihappo, samoin kuin niiden mahdollisesti epäpuhtautena sisältämät muut suolat, esimerkiksi natrium-, kalium-, kalsium-, magnesium-, rauta-, mangaanisuolat, voitiin hyödyntää tämän keksinnön
- 10 mukaisella menetelmällä valmistamalla niistä kiinteää, hyvin veteen ja lähes täysin ammoniumsitraattiliuokseen liukenevaa tyyppä ja fosforia sisältävää tuotetta, erityisesti ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotetta. Tuotetta sellaisenaan voidaan käyttää lannoitteena tai sitä voidaan
- 15 käyttää seoslannoitteiden valmistuksen raaka-aineena.

Ureafosfaattiprosessin emäliuoksen lisäksi esimerkiksi maatalouden ureaa sisältävät jäteliuokset, metallin pintakäsittelyssä syntyvät fosforihappoliuokset tai fosforihapon selkey-

20 tyksessä kiintoainepitoiset fosforihappolietteet soveltuvat käytettäväksi lähtöliuoksina keksinnön mukaisessa menetelmässä. Syötteen osana voidaan hyödyntää myös vedenpuhdistuksessa saostettuja fosfaatteja.

- 25 Kun ureafosfaattiprosessin emäliuosta lämmitetään, saadaan samanaikaisesti tapahtumaan 1) veden haihtuminen, 2) urean hajoaminen ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi sekä 3) syntyneen ammoniakin neutralointireaktio fosforihapon kanssa. Lämpötilaa ja reaktioaikaa säätämällä voidaan näitä kolmea reaktion
- 30 vaihetta hallita.

Urean hajoamisnopeus riippuu lähinnä liuoksen lämpötilasta ja pH:sta. Vaikka urean hajoamista tapahtuu jo suhteellisen matalissa lämpötiloissa, alkaen noin 50 °C:ssa, muodostuu

35 reaktioaika tällöin käytännön sovelluksia ajatellen pitkäksi, etenkin jos lähtöliuoksen vesipitoisuus on suuri. Lämpötilan

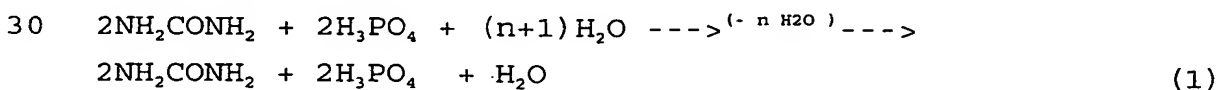
nosto noin 80 °C:een takaa jo riittävän vedenhaihtumis- ja reaktionopeuden.

Toisaalta lämpötilan nousu yli 125°C:een saa aikaan ei-toivottujen polyfosfaattien muodostumista, jotka sellaisenaan eivät ole käyttökelpoisia kasviravinteina, vaan vaativat hydrolyysin ennen käyttöä. Polyfosfaattien muodostus voidaan välttää säätämällä reaktioliuoksen lämpötila korkeintaan noin 110-115 °C:ksi, esimerkiksi lämmitykseen käytetyn höyryn paineella ja lämmitysajalla. Yli- tai alipainetta käyttäen voidaan reaktiolämpötilan ja samalla reaktioajan säätöä tarvittaessa tehostaa. Prosessissa voidaan tavanomaisin keinoin käyttää alipainetta veden haihduttamisessa, jolloin voidaan toimia alemmassa lämpötilassa kuin normaalipaineessa. Vastavasti voidaan ylipaineessa hajottaa ureaa pienemmällä veden haihdutuksella.

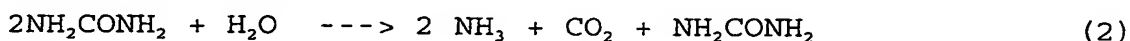
Jotta keksinnön menetelmällä voidaan valmistaa kiinteää ammoniumfosfaattia ja tai urea- ammoniumfosfaattia sisältävää lopputuotetta, on lähtöliuoksen urean typen ja fosforihapon fosforin moolisuhteen (N/P) oltava vähintään 0,85. Jos moolisuhde on pienempi, kiinteytyminen vaikeutuu huomattavasti tai sitä ei tapahdu.

Keksinnön mukaisen menetelmän eri vaiheet esitetään seuraavassa yksinkertaistettuina reaktiokaavoina (1) - (3), samoin polyfosfaatin muodostuminen kaavassa (4).

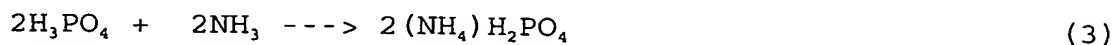
Veden haihdutus:



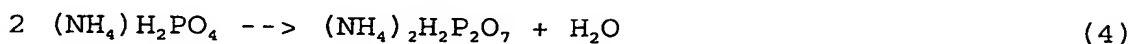
Urean hajoaminen:



Ammoniumfosfaatin muodostuminen:



5 Polyfosfaatin muodostuminen:



Keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa sekä panos-  
että jatkuvatoimisena, joko yksi- tai useampivaiheisena.

- 10 Kun menetelmää sovelletaan panostoimisena, neutralointireak-  
tion loppuvaiheessa ammoniakkin ja fosforihapon ( $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ )  
moolisuhde on noin 1, mikä neutralointivaiheen alkuvaiheessa  
syntyvien hienojakoisten yhdisteiden, esimerkiksi rautafos-  
faatit, kanssa nostaa muodostuvan lietteen viskositeetin alu-  
15 eelle ( $>1000$  cP), jolla liete on sitkeimmillään ja melko  
hankalasti käsiteltävää. Vesihöyryn ja hiilidioksidin poistu-  
minen lietteestä vaikeutuu myös, kuohumis-/vaahtoamisvaara  
kasvaa ja lietteen vesipitoisuus jää melko korkeaksi.

- 20 Jatkuvatoimisessa prosessissa nämä ongelmat vältetään. Eri-  
tyisesti siinä voidaan jatkaa neutralointireaktiota ohi moo-  
lisuhteen  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1$  ja näin lietteen viskositeetti saadaan  
laskemaan.

- Edullisinta on soveltaa keksinnön mukaista menetelmää jatku-  
25 vatoimisena ja kaksivaiheisena, jolloin kaksivaiheisuus voi  
myös tarkoittaa useampien peräkkäisten sarjaan asetettujen  
reaktoreiden käyttöä. Edullisuus johtuu lähinnä helpommasta  
kaasujen käsittelystä ja viskositeetin paremmasta hallinnas-  
ta.

- 30 Tällöin ensimmäisessä ylivuotoreaktorissa lähtöliuosta, esi-  
merkiksi ureafosfaattiprosessin emäliuosta, lämmitetään  $80 -$   
 $125^\circ\text{C}$ :ssa, edullisesti noin  $90 - 100^\circ\text{C}$ :ssa, kunnes suurin  
osa lähtöliuoksen sisältämästä vedestä on haihtunut ja urea  
35 on hajonnut muodostaen noin 2/3-osaa liuoksessa olevan vapaan  
fosforihapon neutralointiin tarvittavasta ammoniakista.

Neutralointireaktion seurauksena muodostuu ammoniumfosfaattia ja/tai urea-ammoniumfosfaattia sisältävää lietettä, jonka vesipitoisuus on 15 - 20 % ja joka on edelleen niin hapanta,  $\text{pH} < 4$ , että ammoniakki pysyy liuenneena ammoniumionina.

5 Lietteen viskositeetti on tyypillisesti alle 1000 cP.

Tässä vaiheessa reaktorista poistuu ainoastaan vesihöyryä ja hiilidioksidia kaasuna. Vaahtoamisen/kuohumisen estämiseksi ja kaasujen hallitun poistumisen varmistamiseksi reaktioseosta sekoitetaan jatkuvasti ja tarvittaessa siihen voidaan lisätä myös vähäinen määrä jotakin tavanomaista vaahdonestoainetta. Vesilisäyksellä voidaan estää viskositeetin nousua haitalliselle alueelle, samoin lämpötilan liiallista nousua.

15 Ensimmäisestä reaktorista liete johdetaan toiseen reaktoriin, missä lämmitystä jatketaan noin  $110 - 115^{\circ}\text{C}$ :ssa, kunnes lietteen vesipitoisuus on vähäinen ( $< 10\% \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{pH}$  noin 6 - 6,5, vastaten ammoniakin ja fosforihapon ( $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ) moolisuhdetta noin 1,3-1,4. Tällöin lietteen viskositeetti on mahdollisimman alhainen. Reaktorista vapautuu vesihöyryn ja hiilidioksidin lisäksi hieman ammoniakkikaasua, mikä voidaan ottaa talteen kaasupesurissa pesemällä emäliuoksella ja palauttamalla ensimmäiseen reaktoriin.

25 Reaktio on turvallinen, koska haihtuva vesi sitoo ylimääräisen lämmön. Molemmissa reaktoreissa on kuitenkin oltava riit-

---

tävä sekoitus, jotta syntynyt kaasu voi helposti poistua reaktio seoksesta. Seoksen kiehumispiste määrää reaktorilämpötilan ollen ensimmäisessä reaktorissa noin  $100^{\circ}\text{C}$  ja toisessa reaktorissa noin  $110 - 115^{\circ}\text{C}$ .

30 Sopivalla viipymien, höyryn lämpötilan ja lämmityspinta-alan valinnalla edellä mainitut kolme reaktiota voidaan säätää tapahtumaan halutulla tavalla. Ensimmäisessä vaiheessa konsentroidaan liuos väkevyyteen, jossa sen vesipitoisuus on 20-  
35 40 % ja moolisuhde  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  on noin 0,7-0,8 ja toisessa vai-



heessa väkevyyteen, jossa sen vesipitoisuus on noin 5-10 % ja moolisuhde  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  on noin 1,3-1,4.

- Lopuksi syntynyt väkevä liete kiinteytetään millä tahansa lannoitteiden valmistuksessa käytetyllä tavanomaisella menetelmällä. Erityisen hyvin kiinteytykseen soveltuu esimerkiksi jäähdytettävä ja/tai lämmitettävä peltihihna. Jos reaktiota halutaan jatkaa vielä hihnalla, hihnan alkupäätä voidaan kuumentaa samalla, kun sen loppupäätä jäähdytetään.
- Edullisesti ja nopeasti tuotteen kiinteyttäminen tapahtuu, kun liete on levitetty peltihihnalle tai -levylle ohueksi kerrokseksi ja se jäähdytetään alle  $60^\circ\text{C}$ :een lämpötilaan. Kiinteytyminen tapahtuu jo 1-5 minuutissa, jos lietekerroksen paksuus on 2 mm ja noin 20 - 30 minuutissa, kun se on 10 - 20 mm.

- Kiinteä, levymäinen tuote voidaan kuivata, murskata, jauhaa ja/tai granuloida sekä tarvittaessa luokitella seulomalla; liian karkea ja hienojakoinen osa palautetaan toiseen reaktoriin. Lopputuotteen lisäksi tai sen sijasta toiseen reaktoriin voidaan syöttää myös muita ravinteita tai esimerkiksi vettä sitovia suoloja.

- Lopputuotetta sellaisenaan voidaan käyttää NP-lannoitteena, tai sitä voidaan käyttää esimerkiksi NPK-lannoitteen valmistukseen, edullisesti syöttämällä toiseen reaktoriin

- sopiva kalium-lähde, esim  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  tai  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Kaliumkarbonaatilla on myös edullinen, neutralointia tehostava vaikutus.
- Myös  $\text{CaCO}_3$  tai  $\text{CaO}$  :lla on merkitystä sekä ravinteena että lisäneutralointiaineena. Lisäksi ne edistävät tuotteen kuivumista vettä sitomalla. Vastaavasti hemihydraattikipsi  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  tai kiseriitti  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  toimivat sekä vettä sitovina että ravinteita antavina aineina.
- Emäliuos sisältää jo useimmat tarvittavista muista ravinteista (Ca, Mg, S) ja hivenaineista (B, Cu, Zn, Mn, Fe, Mo, Cl)

riittävässä määrin, mutta jos jonkin ravinteen pitoisuus on liian alhainen, on myös sen lisääminen toiseen reaktoriin helppoa.

- 5 Jos on tarvetta sitoa osa emäliuoksen metalleista, esimerkiksi rauta, liukoiseen muotoon, reaktiolämpötilaa voidaan nostaa, esimerkiksi noin 125 °C:een, niin että haluttu osa fosforista on pyrofosfaattina, joka kompleksoi näitä metalleja.
- 10 Keksinnon mukaisten kiinteiden lopputuotteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet vastaavat tyypilliselle peltolan-  
noitteelle asetettuja laatuvaatimuksia.

- 15 Taulukko 1 esittää kahden eri ureafosfaattiprosessin emäliuoksen kemiallisen analyysin. Prosesseissa on käytetty eri alkuperää olevia raaka-aineita. Tulokset antavat kuvan emäliuoksien sisältämien epäpuhtauksien tyypillisestä määrästä .

Taulukko 1. Emäliuosten kemialliset analyysit.

20

Yhdiste		Emäliuos1	Emäliuos2
Urea-N	[w-%]	10,8	11,1
NH <sub>4</sub> -N	[w-%]	0,48	1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -tot	[w-%]	27,8	27,8
Cl	[w-%]	< 0,02	0,02
F	[w-%]	0,87	0,81
Al	[w-%]	0,22	0,35
Cr	[ppm]	8,8	160
Fe	[w-%]	0,88	0,66
Mg	[w-%]	1,8	1,1
S	[w-%]	1,2	1,3
H <sub>2</sub> O-KF	[w-%]	26,7	28,2

## Piirroukset:

Prosessikaavio 1 kuvaa ureafosfaatin ja ammoniumfosfaatti-  
ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteen samanaikaista valmis-  
5 tusta.

Prosessikaavio 2 kuvaa yksityiskohtaisemmin ammoniumfosfaat-  
ti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteen valmistusta.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tarkemmin keksinnön erilaisia  
10 toteutusvaihtoehtoja sitä kuitenkaan rajaamatta.

## Esimerkki 1a

Lähtöaineena käytettiin ureafosfaattiemäliuosta 2, jonka ke-  
miallinen analyysi on esitetty taulukossa 1.

15

Kokeessa käytettiin 5 litran ylivuotoreaktoria joka oli va-  
rustettu sekoituksella ja vaippalämmityksellä. Reaktoriin  
lisättiin 5,1 kg emäliuosta, jonka pH 10 % liuoksena oli 2,1  
ja vesipitoisuus 27,4 %, ja vaahdonestoainetta Fennodefo 380.  
20 Emäliuoksen lämpötila nostettiin aluksi 100 °C:een. Ensimmäi-  
sen tunnin aikana lämpötilaa edelleen nostettiin 111 °C:een.  
Urean hajoamisen myötä pH nousi arvosta 2,1 arvoon 2,7. Toi-  
sen tunnin aikana lämpötila pidettiin vakiona ja pH nousi  
arvoon 5,4. Vettä lisättiin hieman (0,35 kg) liiallisen haih-  
25 tumisen vuoksi.

---

Koetta jatkettiin jatkuvatoimisena syöttämällä emäliuosta  
reaktoriin noin 2 kg/tunti. Aluksi lisättiin myös hieman vet-  
tää (0,2 kg). Kolmen tunnin ajon jälkeen olosuhteet olivat  
30 vakiintuneet (111 °C, pH 5,9, 1500 cP, 9,9 % H<sub>2</sub>O). Tunnin  
tasaisen ajon jälkeen syötöt lopetettiin ja muodostuneen  
lietteen annettiin edelleen sekoittua samassa lämpötilassa.  
Kahdenkymmenen minuutin kuluttua liete oli selvästi ohentunut  
(111 °C, pH 6,2, 400 cP, 7,8 % kosteus). Kun haihdutusaikaa

tästä jatkettiin viskositeetti alkoi taas nousta ja 40 minuutin kuluttua lietettä (111 °C, pH 6,4, 1000 cP, 7,6 % kosteus) alettiin jäähdyttää. Kun sekoitus pysäytettiin, kaasumuodostus oli niin vähäistä, ettei lietteen turpoaminen  
 5 aiheuttanut enää ongelmaa.

Liete kaadettiin noin 1-2 cm kerrokseksi kahdelle pellille, joista toinen jäähdytettiin (23°C) alta vedellä ja toinen oli huoneenlämpötilassa ilman jäähdytystä. Jäähdytetyllä levyllä  
 10 liete alkoi kovettua 11 minuutin kuluttua (47 °C) ja oli kovettunut 27 minuutin kuluttua (35 °C). Toinen levy jäähdyi hitaammin ja oli kovettunut 64 minuutin kuluttua (46 °C). Kiinteät levyt säilytettiin yön yli (23 °C) ja murskattiin kolmesti leukamurskaimella ja analysoitiin (taulukko 2).

15

#### Esimerkki 1b

Tämä koe tehtiin vastaavasti kuin koe 1a mutta korkeammassa lämpötilassa. Koe aloitettiin lisäämällä 5 kg emäliuosta reaktoriin. Panosreaktion aikana (2 h 40 min) lämpötila nostettiin arvosta 100 °C arvoon 124 °C ja pH nousi arvosta 2,1  
 20 arvoon 5,8. Reaktorista poistuva höyry oli loppuvaiheessakin neutraali.

25 Koetta jatkettiin jatkuvatoimimisena syöttämällä emäliuosta noin 2,8 kg/h. Puolen tunnin jälkeen lisättiin 1 kg vettä, mikä hetkeksi alensi lämpötilaa. Kahden tunnin jälkeen olosuhteet olivat vakiintuneet (121 °C, pH 6, 800 cP, 12,5 % kosteutta). Reaktiota jatkettiin edelleen 3 tuntia samassa  
 30 lämpötilassa (120 - 122 °C), minkä aikana viskositeetti pysyi samana (800 cP), pH nousi (pH 6,4) ja kosteus laski (9,7 %). Kun syöttö lopetettiin lopullisen lietteen mittaukset muuttuivat hieman (121 °C, pH 6,4, 1400 cP, 8,1 % kosteus).

35 Liette kaadettiin noin 1 cm kerrokseksi kahdelle pellille, joista toinen jäähdytettiin vedellä

(23 °C) ja toinen oli ilman jäähdystystä huoneenlämpötilassa. Tuote jäähdystetyllä pellillä oli kovettunut 24 minuutin kuluttua (37 °C) ja toinen pelti 36 minuutin kuluttua (49 °C). Tuotteet säilytettiin yön yli (23 °C) ja murskattiin kerran  
5 leukamurskaimella ja analysoitiin (taulukko 2).

Taulukko 2a.

Lopputuotteiden kemialliset analyysit kokeista 1a ja 1b

10

	Koe 1a	Koe 1b
N-kok %	17,0	16,5
NH <sub>4</sub> -N %	10,3	10,6
Urea- N %	6,4	5,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -KM %	39,3	40,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ASL	28,3	29,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -VL	39,3	39,5
H <sub>2</sub> O-KF %	5,8	7,6
pH	6,2	6,2

Röntgendiffraktioanalyysin perusteella lopputuote sisälsi monoammoniumfosfaattia, ammoniumsulfaattia ja ureaa.

15

Taulukko 2b.

Granuloimattomien lopputuotteiden fysikaaliset ominaisuudet.

(\* näyte on murskattu ennen analyysia)

5	Ominaisuus		Koe	Koe	Koe	Koe
	Raelujuus	[N]	1a	1a*	1b	1b*
	Keskiarvo	46	27	29	19	
	Max. 5	62	33	37	22	
10	Min. 5	29	20	22	16	
	Hiertymä [%]	1,5	1,4	2,1	1,1	
	Kosteuden absorptio [%]					
15	80 % RH					
	2 h	0,9	2,3	1,3	2,4	
	4 h	1,9	4,4	2,3	4,3	
	6 h	2,6	6,2	3,3	6,3	
20	Kokeet osoittivat tuotteen olevan riittävän kova käsiteltäväksi eikä se ollut liian pölyävää. Kosteuden absorptioon nopeudet olivat samalla tasolla tyypillisten nitraattipohjaisten NPK-lannoitteiden kanssa.					
25	Esimerkki 2					
<hr/>						
	Kokeeseen käytettiin ureafosfaattiemäliuosta, jonka koostumus oli:					
30	H <sub>2</sub> O-KF			40 %		
	Urea-N			10,7 %		
	NH <sub>4</sub> -N			0,34 %		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -tot			24,1 %		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ws			23,2 %		
35	pH (10 % vesiliuos)			1,7.		

1000 g:aan emäliuosta lisättiin 75 g  $\text{CaCO}_3$  ja kuumennettiin 100-114 °C tunnin ajan. Loppukosteus oli 13 % ja pH 10 -% liuoksessa oli 5,0. Lietettä kuivattiin 3,5 tuntia lämpötilassa 60 °C.

5

Tuotteen kemiallinen analyysi:

	$\text{H}_2\text{O}$ -KF	3,0 %	
	Urea-N	10,3 %	
10	$\text{NH}_4$ -N	5,3 %	
	$\text{P}_2\text{O}_5$ -km	37,7 %	
	$\text{P}_2\text{O}_5$ -vl	25,4 %	(67 %)
	$\text{P}_2\text{O}_5$ -asl	37,7 %	(100 %)
	pH (10 %)	4,9	

15

Esimerkki 3

Tehtiin jatkuvatoiminen koe käyttäen yhtä 5 litran reaktoria syöttämällä kuumennettuun reaktoriin jatkuvasti samaa emäliuosta kuin esimerkissä 2 ja syöttämällä samanaikaisesti kaliumkarbonaattia. Viskositeettiä säädettiin lisäämällä vettä. Poistokaasuissa ei voitu todeta ammoniakkia. Olosuhteet ajon aikana olivat:

25	Reaktioaika	3,5 h
	Reaktorilämpötila	105-110 °C
	Reaktori-pH	4,5-5,0
	Lietteen kosteus	10-12 %
	Karbonaattikulutus	135 g/1000 g ML
30	Vesilisäys	185 g/1000 g ML
	Viskositeetti	300 cP

Liete kuivattiin 60 °C:ssa ja kuivatun tuotteen kemiallinen analyysi oli:

	H <sub>2</sub> O-KF	0,2-1,0 %	
5	Urea-N	9,2 %	
	NH <sub>4</sub> -N	6,1 %	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -km	36,4 %	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -vl	28,7 %	(78 %)
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -asl	36,4 %	(100 %)
10	pH (10 %)	4,9	
	N/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -suhde	0,420	

Esimerkki 4a

- 15 Ureafosfaattiemäliuosta (1,865 kg), jonka laatu oli sama kuin esimerkissä 2, syötettiin 2,5 litran, sekoituksella ja lämmityksellä varustettuun reaktoriin. Kaliumkarbonaattia (417 g) syötettiin jatkuvasti reaktoriin ja lietettä sekoitettiin 1,5 tunnin ajan lämpötilassa 60 °C, jolloin lietteen pH (10 % vesiliuos) nousi arvosta 2 arvoon 4,1. Liete kuivattiin pellillä (93 °C) yli yön. Taulukossa 3 esitetään lopputuotteen kemiallinen analyysi.

Esimerkki 4b

- 25 Ureafosfaattiemäliuosta (1,43 kg), jonka laatu oli sama kuin esimerkissä 2, syötettiin 2,5 litran, sekoituksella ja lämmityksellä varustettuun reaktoriin. Kaliumkarbonaattia (237 g) syötettiin reaktoriin ja lietettä sekoitettiin 40 minuutin ajan lämpötilassa 60 °C, jolloin pH (10 % vesiliuos) nousi arvosta 2 arvoon 2,7. Slurry kuivattiin pellillä (93 °C) yli yön. Taulukossa 3 on lopputuotteen analyysit.



## Taulukko 3.

Lopputuotteen kemiallinen analyysi kokeessa 4a ja 4b

	Koe 4a	Koe 4b
N-kok %	12,4	14,6
NH <sub>4</sub> -N %	4,2	5,8
Urea- N %	8,2	8,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -KM %	33,4	36,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ASL	33,4	36,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -VL	26,2	28,2
K <sub>2</sub> O-KM	18,6	14,2
H <sub>2</sub> O-KF %	3,3	0,48
pH	6,6	6,5

## 5 Esimerkki 5

Tuotelietteen (111 °C, pH 5,6, 1400 cP, 11,9 % kosteus), joka oli tehty jatkuvatoimisesti kuten esimerkissä 1a käyttäen samanlaatuista emäliuosta kuin kokeessa 2, mutta laimeampaa (46 % H<sub>2</sub>O, 8,9 % N, 20,4 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pH 1,7) annettiin jäähtyä ja kiinteytyä 1,5 cm kerroksena pellillä 35 minuutin ajan lämpötilaan 35 °C.

Osaan lisättiin 2 % CaO ja hierrettiin ja syötettiin reikälevyn läpi. Toiselle osalle tehtiin vastaava käsittely ilman CaO-lisäystä. Lähtötilanteessa jäähtynyt tuote sisälsi 10 % kosteutta. Kolmen tunnin kuivauksen (60 °C) jälkeen näyte, jossa oli kalsiumoksidia sisälsi 4,7 % kosteutta ja vertailu ilman CaO-lisäystä sisälsi 5,2 % kosteutta.

Kun kuivausta jatkettiin yhteensä 19 tuntia käsittelemätön näyte luovutti kaiken veden (0,3 % loppukosteus). Kalsiumoksidilla käsitelty näyte sitoi osan vedestä haihtumattomaan muotoon (3,5 % loppukosteus).

## Vaatimukset

1. Menetelmä kiinteään ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteen valmistamiseksi ureaa ja fosforihappoa sisältävästä liuoksesta, t u n n e t t u siitä, että
- 5 a) ureaa ja fosforihappoa sisältävää liuosta lämmitetään sekoittaen veden haihduttamiseksi ja urean hajottamiseksi hiilidioksidiksi ja ammoniakiksi;
- b) muodostuva hiilidioksidi poistetaan;
- 10 c) muodostuvalla ammoniakilla neutraloidaan liuoksessa oleva fosforihappo, ja
- d) muodostunut ammoniumfosfaatti ja/tai urea-ammoniumfosfaattiliete jatkokäsitellään kiinteäksi ammoniufosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteeksi.
- 15
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ureaa ja fosforihappoa sisältävässä liuoksessa urean typen ja fosforihapon fosforin (N/P) moolisuhde on  $> 0,85$ .
- 20
3. Vaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ureaa ja fosforihappoa sisältävä liuos on ureafosfaattiprosessin emäliuosta.
4. Vaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ureaa ja fosforihappoa sisältävää liuosta lämmitetään  $50 - 125^{\circ}\text{C}$ :ssa, edullisesti  $100 - 115^{\circ}\text{C}$ :ssa, kunnes
- 
- 25 muodostuneen lietteen kosteus on  $15 - 20\%$ , edullisesti  $<10\%$ , ja lietteen pH on  $2,5 - 7$ , edullisesti  $4-6,5$ , ja lietteessä ammoniakin typen ja fosfaatin fosforin (N/P) moolisuhde on noin  $0,85 - 1,5 : 1$ , edullisesti noin  $1,3 - 1,4 : 1$ .
- 30

5. Vaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseokseen lisätään kiintoainetta, esim. alkali- tai maa-alkalimetallikarbonaattia, -sulfaattia, -oksidia ja/tai kloridia liuoksen osittaiseksi neutraloimiseksi, veden sitomiseksi ja/tai ravinteiden lisäämiseksi lopputuotteeseen.
6. Vaatimusten 1- 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se edullisesti on jatkuvatoiminen ja kaksivaiheinen: ensimmäisessä vaiheessa vettä haihdutetaan yhdessä tai useammassa reaktorissa noin 100 °C:ssa, kunnes muodostuneen lietteen kosteus on < 20 % ja pH on 3-5, ja toisessa vaiheessa haihduttamista jatketaan yhdessä tai useammassa reaktorissa noin 110 - 115 °C:ssa, kunnes lietteen kosteus on < 10 % sekä sen pH on noin 6-6,5.
7. Vaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuoteliete, joka sisältää ammoniumfosfaattia ja/tai urea-ammoniumfosfaattia, kiinteytetään levitettynä 1-30 mm, edullisesti 10 mm paksuiseksi kerrokseksi lämmitettävälle ja/tai jäähdytettävälle peltiselle hihnakuuljettimelle, jota kuumennetaan ja/tai jäähdytetään 0,01 - 2h, edullisesti 0,05 - 0,5 h viipymällä loppulämpötilaan < 50 °C.
8. Vaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteytetty lopputuote kuivataan, murskataan, jauhetaan ja /tai granuloidaan.
9. Kiinteä ammoniumfosfaatti ja/tai urea-ammoniumfosfaattituote, joka on valmistettu jonkin edellisen vaatimuksen mukaisella menetelmällä.
10. Vaatimuksen 9 mukaisen ureafosfaattituotteen käyttö lannoitteena joko sellaisenaan tai yhtenä seoslannoitteen komponenttina.

11. Menetelmä ureafosfaatin ja kiinteään ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteen samanaikaiseksi valmistamiseksi, jossa ureafosfaattia valmistetaan jollain tunnetulla menetelmällä, t u n n e t t u siitä, että kiinteää

5 ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotetta valmistetaan ureaa ja fosforihappoa sisältävästä liuoksesta siten, että:

a) ureaa ja fosforihappoa sisältävää liuosta lämmitetään sekoittaen veden haihduttamiseksi ja urean hajottamiseksi hii-

10 lidioksidiksi ja ammoniakiksi, ja

b) muodostuva hiilidioksidi poistetaan, ja

c) muodostuvalla ammoniakilla neutraloidaan liuoksessa oleva fosforihappo, ja

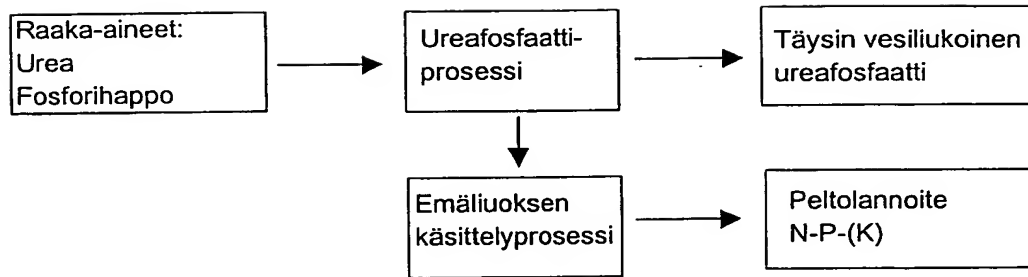
d) muodostunut ammoniumfosfaatti ja/tai urea-ammonium-  
15 fosfaattiliete jatkokäsitellään kiinteäksi ammoniufosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteeksi.

---

## Tiivistelmä

Menetelmä kiinteän typpeä ja fosforia sisältävän tuotteen, erityisesti kiinteän ammoniumfosfaatti- ja/tai urea-ammoniumfosfaattituotteen valmistamiseksi, jolloin ureaa ja fosforihappoa sisältävää liuosta lämmitetään. Tällöin siitä haihtuu vettä ja liuoksessa oleva urea hajoaa ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi. Hiilidioksidi poistuu reaktorista yhdessä vesihöyryn kanssa, syntyvä ammoniakki neutraloi fosforihapon. Saadaan ammoniumfosfaattia- ja/tai urea-ammoniumfosfaattia sisältävä liete, joka kiinteytetään, kuivataan, murskataan, jauhetaan ja/tai granuloidaan. Saatua lopputuotetta voidaan sellaisenaan käyttää lannoitteena tai sitä voidaan käyttää seoslannoitteiden osana.

## Prosessikaavio 1



Prosessikaavio 2

